

# 半導体ウェットプロセスにおける超純水高性能化技術に関する研究

著者	木暮 雅彦
号	2809
発行年	2001
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/8082">http://hdl.handle.net/10097/8082</a>

氏 名	こぐれ まさ ひこ 木 暮 雅 彦
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻
学 位 論 文 題 目	半導体ウェットプロセスにおける超純水高性能化技術に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 大見 忠弘
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 大見 忠弘 東北大学教授 内田 龍男 東北大学教授 室田 淳一 東北大学助教授 須川 成利

## 論 文 内 容 要 旨

### 1. はじめに

ますます微細化高集積化する ULSI 素子量産現場において、pn 接合過剰電流（リーク電流）を原因とする局所的にランダムに発生するトランジスタセル不良は、製造コスト上昇の大きな要因である。データ保持時間の減少など DRAM 特性の阻害を引き起こす pn 接合過剰電流の主原因はプロセスに起因する結晶欠陥と金属汚染であり、特に金属汚染物は複数個の金属原子の集合体で存在していることより、局所的にランダムに発生するセル不良の原因になると考えられる。一方、ウェット洗浄プロセスの最終リンス水として ULSI 素子基板に直接触れる超純水の純度は年々さらに厳しくなり、歩留まりに直接影響する超純水中の金属残存量を評価することは極めて困難な状況になっている。また、高濃度薬品を高温で使用する従来の RCA 洗浄に代わる全 4 工程室温洗浄技術では水素ガス溶解超純水が使用されており、還元性の高い超純水中における金属不純物の吸着脱離挙動を検証した報告は無い。

そこで本研究では、局所的にランダムに発生するトランジスタセル不良を低減するための超純水側からの指針を得ること、特に水素ガス溶解超純水の機能を 100%引き出すための指針を得ることを目的に、pn 接合過剰電流の発生要因である超純水中の金属不純物の存在確認と除去方法の確立と、極薄ゲート酸化膜質の制御を妨害する要因である自然酸化膜の成長抑制手段の確立、及び、ゲート酸化膜の絶縁破壊電界の劣化要因である表面マイクロラフネスの抑制手段の検討を行った。

### 2. 超純水中の痕跡金属不純物吸着挙動

現状の超純水中の金属不純物濃度は水質分析装置の定量下限値以下であり、歩留まりに直接影響する超純水中の残存金属量を評価することができない。そこで、外気と遮蔽された容器内の超純水流中にシリコン基板を長時間浸漬することにより、超純水中に痕跡残存している金属不純物をシリコン基板に吸着濃縮させ評価する積分吸着テストを実施した。その結果、超純水中に痕跡レベルの S (イオ

ウ)、Cl (塩素)、Fe (鉄)、Cu (銅) が残存していることが分かった。

図1は、積分吸着したシリコン基板上の表面 S 濃度の積算通水量依存性を示している。横軸は積算通水量を容器容積にて規格化しており、経過時間に比例する。○印は水素ガス溶解超純水、△印は低溶存酸素超純水、白抜き□印はアニオン吸着膜を通過した水素ガス溶解超純水、塗り■印はカチオン吸着膜を通過した水素ガス溶解超純水のデータである。縦軸は、表面積分吸着 S 濃度を示している。図1より、この S を含む物質は、水素ガス溶解超純水の場合、カチオン吸着膜により除去可能であるがアニオン吸着膜では除去出来ないことが分かった。また、Cl に関しても S と同様の結果が得られた。しかしながら、S と Cl 単体が水中で陽イオン形態である可能性は低いと考えられることより、他の痕跡不純物と凝集することで複合体を形成し、この複合体が陽イオンとして振舞っていると考えの方が妥当である。このような不純物の複合体を形成する可能性のある物質として、本研究では水中で陽イオンとして存在するアミン類に着目した。

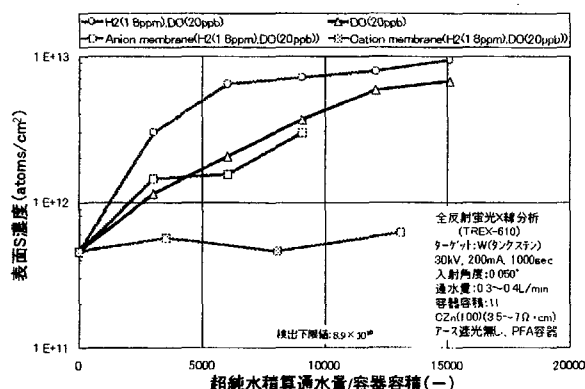


図1 積分吸着表面 S 濃度の積算通水量依存性

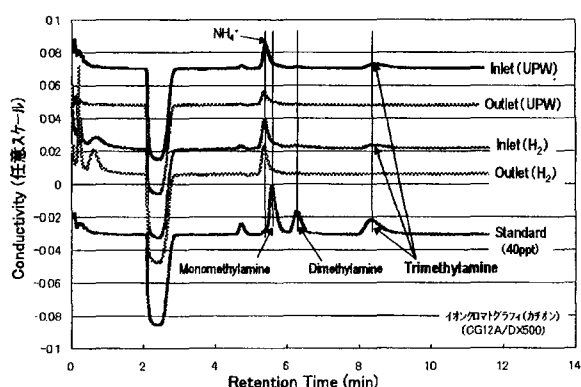


図2 カチオン吸着膜 in/out のイオンクロマトグラフ

図2は、カチオン吸着膜に低溶存酸素超純水と水素ガス溶解超純水を通水し、カチオン吸着膜入口水中と出口水中に含まれるアミン類をイオンクロマトグラフィにて測定したクロマトを示している。図2より、カチオン吸着膜入口水のクロマトにトリメチルアミン由来のピークが認められたため、積分吸着テストに使用した超純水中にトリメチルアミンが存在していることが分かった。このトリメチルアミンの濃度は、標準液のピーク面積との比較より 14~15ppt であることが分かった。また、カチオン吸着膜出口水のクロマトではトリメチルアミン由来のピークが認められないことより、超純水中に残存しているトリメチルアミンはカチオン吸着膜により除去されていることが分かった。

以上の結果より、超純水中に痕跡残存している S と Cl はトリメチルアミンと凝集し、全体として陽イオン態に振舞う不純物の複合体を形成していると考えられる。従って、ランダムに発生する pn 接合過剰電流を原因とするトランジスタセル不良を低減するためには、プロセスに使用する超純水中に痕

跡残存する金属不純物とトリメチルアミン等のアミン類をはじめとする有機不純物との複合体を、カチオン吸着膜にて予め除去することが非常に重要であると考えられる。

### 3. 超純水中の自然酸化膜厚増加挙動

シリコン表面の自然酸化膜成長に必要な電子はシリコン基板側より引き抜かれて供給される。従って、シリコン側のエネルギーレベルとシリコンと接する水溶液側のエネルギーレベル差による電子授受の進み易さに着目することにより、シリコン表面への自然酸化膜の成長挙動を解析することが可能である。また、超純水中に痕跡レベル残存していることが明らかになった S と Cl のシリコン基板への吸着により、シリコン側の電子が表面の S と Cl に引き寄せられるのと同時に、界面準位を形成することによりシリコン基板側の電子が水溶液側に移動しやすい状況が生じると推測される。さらに、水の誘電率は 80.1 (at 20°C) であり、水溶液との接触面にある表面シリコン原子同士の結合力が弱められるためシリコンのバックボンドへの酸素の攻撃が容易になり、さらにシリコンが酸化され易い状況になると考えられる。従って、超純水中の自然酸化膜の成長挙動は、①水溶液の酸化力によるシリコン基板側からの電子の引き抜き、②超純水中に痕跡残存している S と Cl の吸着によるシリコン基板側からの電子の引き寄せと界面準位の形成、③誘電率 80.1 の水と接触することによる表面シリコン原子同士の結合力の低下、の 3 つの要因のバランスにより決定されると推測される。そこで、上記②の超純水中に痕跡残存している S と Cl に着目して検討を行った。

図 3 は、シリコン基板の自然酸化膜の成長抑制が予測される水素ガス溶解超純水において長時間浸漬通水したシリコン基板の X 線光電子分光計による測定結果を示している。縦軸は X 線光電子分光測定プロファイル解析による  $\text{Si}_{2p}$  の全ピーク面積に対する自然酸化膜成長に伴う 101.5eV 付近に出現する  $\text{SiO}_x$  由来のサブピーク面積の割合を示している。横軸は、水素ガス溶解超純水の積算通水量を容器容積にて規格化した値であり、経過時間に比例する。白抜きの○印と□印はカチオン吸着膜を通過しない場合、塗りつぶしの●印と■印はカチオン吸着膜を通過した場合のデータである。

図 3 より、カチオン吸着膜を通さない水素ガス溶解超純水の場合は、自然酸化膜成長に伴う  $\text{SiO}_x$  由来のサブピーク面積が  $\text{Si}_{2p}$  全ピーク面積の 4~5% に増加しており、自然酸化膜の成長が進行していることが分かった。これは、カチオン吸着膜を通過していない水素ガス溶解超純水流中に浸漬しているため、水素ガス溶解超純水中に痕跡残存している S と Cl のシリコン基板への吸着によるシリコン側からの電子の引き寄せと界面準位の形成によりシリコンが酸化され易くなったためと考えられる。一方、カチオン吸着膜を通過した水素ガス溶解超純水の場合は自然酸化膜成長に伴う  $\text{SiO}_x$  由来のサブピ

ーク面積の割合は増加せず、自然酸化膜の成長が抑制されていることが分かった。従って、水素ガス溶解超純水リンス中における意図しない自然酸化膜の成長を抑制し、水素ガス溶解超純水の機能を100%引き出すためには、超純水中に痕跡残存している金属不純物であるSとClをカチオン吸着膜により除去することが非常に重要であると考えられる。

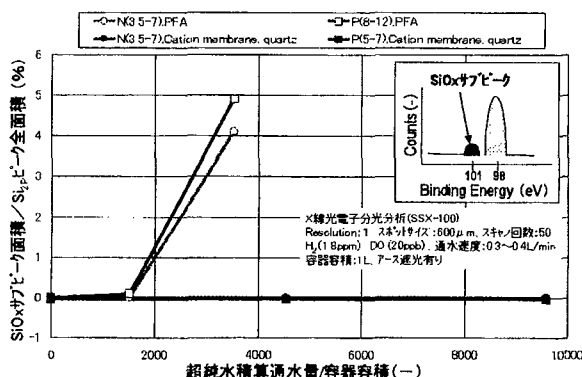


図3 SiOx 由来サフビーク面積比積算通水量依存性

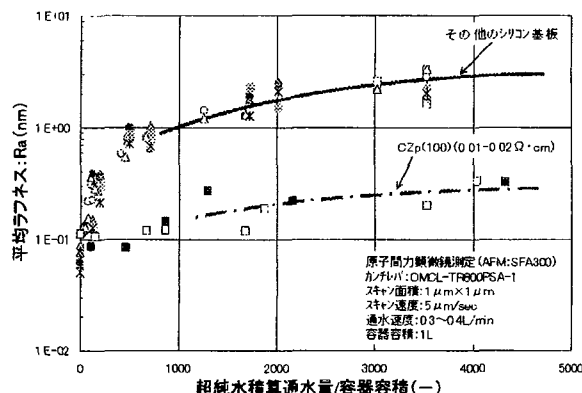


図4 超純水浸漬による表面マイクロラフネス増加挙動

#### 4. 超純水中のマイクロラフネス増加挙動

シリコンの酸化に伴う表面マイクロラフネスの増加挙動を調べるために、低溶存酸素超純水と水素ガス溶解超純水の2種類の水溶液を用いて浸漬通水テストを行った。図4は、浸漬通水後のシリコン表面マイクロラフネスの積算通水量依存性を示している。横軸は積算通水量を容器容積にて規格化しており、経過時間に比例する。縦軸は平均表面マイクロラフネス (Ra) である。図4より、CZp(100)0.01~0.02Ω・cm 以外のデータは、CZ (100) 基板と Epi (100) 基板、n 型シリコンと p 型シリコンに関係なく、また、水素ガス溶解の有無、カチオン吸着膜通過の有無、炭酸ガス溶解の有無に関係無く全て同じ挙動を示すことが分かった。従って、超純水に長時間浸漬することにより生じる表面マイクロラフネスの増加は、シリコン基板と水溶液間の電子授受以外の要因が支配的であると推測される。超純水への浸漬によるシリコン表面マイクロラフネスの増加機構解明は、今後の重要な研究課題である。

#### 5. まとめ

以上の結果より、水素ガス溶解超純水の機能を100%引き出し局所的にランダムに発生するトランジスタセル不良を低減する指針は、①ソースとなる超純水供給ラインにカチオン吸着膜を設置する、②最終リンス水には酸素を脱気した水素ガス溶解超純水を用いる、③リンス時間を出来る限り短くすることであることが分かった。

# 論文審査結果の要旨

シリコン半導体分野における微細化・高集積化の進展に伴い、製造工程の高信頼化・高歩留まり化実現のためにさらなる超高清浄製造技術が必要とされている。現在、半導体製造に欠くことのできないウェットプロセスで使用される超純水に含まれる汚染物質が、pn 接合過剰電流（リーク電流）による局所的にランダムに発生するビットセル不良を引き起こすという課題があり、超純水中に微量に残存しているビットセル不良誘引物質の特定と除去技術の確立が強く求められている。著者は、外気と遮蔽された超純水流中にシリコン基板を長時間浸漬する積分吸着テスト法を考案し、超純水中に残存している金属不純物を特定する技術を確立した。また、シリコンー金属ー水溶液間のエネルギーレベル差に基づく電子の授受に着目することにより、シリコンへの金属吸着挙動と自然酸化膜成長要因、表面マイクロラフネス増加挙動について明らかにした。本論文は、これらの研究成果をとりまとめたもので、全文5章からなる。

第1章は序論である。

第2章では、シリコンー金属ー水溶液間のエネルギーレベル差に基づく電子の授受により金属の吸着挙動を予測すると共に、積分吸着テスト法を用いて現状の水質分析技術では検出できない極低濃度のイオウ、塩素、鉄、銅が超純水中に微量に残存していることを明らかにしている。さらに、陽イオン吸着膜と陰イオン吸着膜を用いて超純水中に残存している極微量不純物の除去特性を積分吸着テスト法にて確認し、超純水中に残存しているイオウと塩素は陽イオン性有機物であるトリメチルアミンと凝集して陽イオン態のコロイド状不純物複合体を形成していることを明らかにしている。また、このコロイド状不純物複合体は陽イオン吸着膜により除去可能であることを確認している。これらは今まで明らかでなかった超純水中に残存する不純物とリーク電流によるビットセル不良を関連付けると共に、超純水からの汚染を原因とする歩留まり劣化を改善する手段を明確にしたものであり、実用上極めて重要な成果である。

第3章では、シリコンと水溶液間のエネルギーレベル差に基づく電子の授受により、超純水中において成長する自然酸化膜厚の増加挙動を論じている。第2章で明らかにした超純水中のイオウと塩素を含む陽イオン態のコロイド状不純物複合体を陽イオン吸着膜にて除去した水素ガス溶解超純水中では、長時間浸漬通水により自然酸化膜が成長しないことを明らかにしている。これは従来の高濃度薬品を高温で使用する RCA 洗浄に代わる新しい室温ウェット洗浄技術を高性能化する上で重要な成果である。

第4章では超純水中におけるシリコン表面マイクロラフネスの増加挙動に関して詳細な実験的検討を行い、超純水中の長時間浸漬通水による表面マイクロラフネスはシリコン基板の種類と水溶液のエネルギーレベルに関係せず全て同じ挙動で積算通水量の増加と共に増大することを明らかにしている。さらに、高濃度ドーパ p 型シリコン基板の場合は、水溶液のエネルギーレベルに関係無く表面マイクロラフネスは増大しないことを明らかにしている。これらの結果は超純水中の浸漬通水による表面マイクロラフネスの増大は、シリコンと水溶液間の電子の授受に伴う自然酸化膜の成長機構と密接に関係付けられていた従来の理論とは異なる反応機構により進行していることを明らかにしたものであり、新たな理論展開の必要性を明確にした極めて重要な成果である。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は、高歩留まりの高精度半導体製造に不可欠な超純水の高純度化・高性能化技術と、高性能室温ウェット洗浄技術を確立したものであり、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。